



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 31 703 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 11 D 17/00**

②① Aktenzeichen: 198 31 703.4  
②② Anmeldetag: 15. 7. 1998  
④③ Offenlegungstag: 20. 1. 2000

DE 198 31 703 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Jung, Dieter, Dr., 40723 Hilden, DE; Larson, Bernd,  
Dr., 41812 Erkelenz, DE; Rähse, Wilfried, Dr., 40589  
Düsseldorf, DE; Sandkühler, Peter, Dr., 41812  
Erkelenz, DE; Siegers, Hans-Peter, 41844 Wegberg,  
DE; Welling, Hermann-Josef, 41747 Viersen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit einer portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie, bei der mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung Teilchengrößen oberhalb 800 µm aufweisen. Durch die Auswahl dieses Teilchengrößenbereiches werden üblicherweise auftretende herstellbedingte Probleme der Undichtigkeit der Beutelnähte und daraus resultierende Folgeprobleme vermieden.

DE 198 31 703 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die dem Verbraucher die Dosierung von Wasch- und Reinigungsmitteln erleichtern. Insbesondere betrifft die Erfindung portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie verpackt sind und kurz als "Portionsbeutel" bezeichnet werden.

Wasch- und Reinigungsmittel sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind altbekannt und im Stand der Technik demzufolge breit beschrieben. Üblicherweise werden sie dem Verbraucher in Form sprühgetrockneter oder granulierter Pulverprodukte bzw. als flüssige Ware zur Verfügung gestellt. Dem Wunsch des Verbrauchers nach einfacher Dosierung folgend, haben sich neben diesen beiden klassischen Varianten Produkte in vorportionierter Form im Markt etabliert und sind im Stand der Technik ebenfalls umfassend beschrieben, wobei insbesondere verpreßte Formkörper, also Tabletten, Blöcke, Briketts und dergleichen sowie in Beuteln verpackte Portionen fester oder flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben werden.

Im Falle der Einzeldosisformen von Wasch- und Reinigungsmitteln, die in Beuteln verpackt in den Markt gelangen, haben sich wiederum Beutel aus wasserlöslicher Folie durchgesetzt, die das Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig machen. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Wasch- oder Geschirrspülmaschine bzw. in ihre Einspülkammer, oder durch Einwerfen in eine vorbestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer oder im Handwasch- bzw. Spülbecken möglich. In Beuteln aus wasserlöslicher Folie verpackte Wasch- und Reinigungsmittel sind demzufolge im Stand der Technik in großer Zahl beschrieben.

So offenbart die deutsche Auslegeschrift 11 30 547 (Procter & Gamble) Packungen aus wasserlöslichen Folien von Polyvinylalkohol, die mit nicht-flüssigen synthetischen Waschmitteln gefüllt sind. Zu den Teilchengrößen der verpackten Waschmittel äußert sich diese Schrift nicht.

Eine Einzeldosis eines Wasch- oder Bleichmittels in einem Beutel, der eine oder mehrere Nähte aus wasserempfindlichem Material aufweist, wird in der europäischen Patentanmeldung EP 143 476 (Akzo N.V.) beschrieben. Als wasserempfindliches Nahtmaterial wird in dieser Veröffentlichung eine Mischung aus anionischem und/oder nichtionischem wasserbindendem Polymer und kationischem Polymerklebematerial vorgeschlagen. Diese Schrift weist darauf hin, daß die erfindungsgemäßen Beutel gute Behältnisse für Pellets und Extrudate sein können, läßt sich über die Teilchengrößen der eingeschlossenen Wasch- bzw. Bleichmittel aber nicht aus.

Die europäische Patentanmeldung EP 158 464 (Clorox) beschreibt Niedrigtemperatur-Waschmittel, die in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie verpackt sein können. Angaben zu Teilchengrößen der verpackten Waschmittel sind dieser Schrift nur bezüglich des eingesetzten Builders (Natriumtripolyphosphat) zu entnehmen, wobei die Teilchengrößen zwischen 75 und 400 µm liegen.

Außerst große Partikel, die von einer wasserunlöslichen Folie umschlossen sind, werden in der EP 385 529 (Procter & Gamble) beschrieben. Diese Schrift offenbart eine Jumbopartikuläre Textilweichmacherzusammensetzung, deren 5 bis 30 mm große trockneraktivierte Softenerpartikel mit einer nicht wasserlöslichen, porösen Folie umschlossen sind.

Es hat sich gezeigt, daß sich bei den in Portionsbeuteln verpackten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen des Standes der Technik herstellbedingte Probleme ergeben. Beim Abpacken der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen in die wasserlösliche Folie bleiben feine Partikel an der Folie haften und gelangen bei der Versiegelung der Folie zum geschlossenen Beutel in die den Beutel bildenden Nähte. Durch diese Partikel in der Versiegelung sind die betreffenden Nähte gegen die Atmosphäre nicht vollständig dicht, was zu Stabilitätsproblemen der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung führen kann. Bei hygroskopischen Inhaltsstoffen besteht weiterhin das Problem, daß die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufnimmt und dabei trotz Umhüllung mit dem Beutel verklumpt. In ersten Fällen wird die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung dabei so feucht, daß sie die Beutelfolie aufweicht und deren Stabilität so weit beeinträchtigt, daß der Verbraucher keine Einzeldosis mehr entnehmen kann, sondern ein durchweichtes Produkt-Folie-Konglomerat in der Umverpackung vorfindet.

Bei temperaturempfindlichen Inhaltsstoffen kann es zusätzlich passieren, daß Partikel, die in der zu bildenden Naht eingeschlossen sind, bei Verwendung eines Heißsiegelverfahrens thermisch beansprucht werden und dabei zu weiteren Undichtigkeiten, Verfärbungen oder im Ernstfall sogar Unfällen durch thermische Zersetzung der Partikel führen können.

Die Vermeidung dieser Probleme und die Bereitstellung einer portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, bei der die Nähte der aus wasserlöslicher Folie bestehenden Beutel gegenüber der Atmosphäre dicht sind, war Aufgabe der vorliegenden Erfindung. Es konnte gezeigt werden, daß die genannte Problematik undichter Nähte und der daraus resultierenden Folgeprobleme ausgeschlossen werden kann, wenn die zu portionierenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen bestimmte Kriterien hinsichtlich ihrer Teilchengröße erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie, bei der mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung Teilchengrößen oberhalb 800 µm aufweisen.

Im genannten Teilchengrößenbereich treten die vorstehend genannten Probleme des Einsiegeln an der Folie haftender Partikel in die Nähte, nicht mehr auf. Dabei sind die mindestens 70 Gew.-% der Teilchen sowie die 800 µm als Untergrenzen zu verstehen, die beispielsweise daraus resultieren, daß aus technischen Gründen eine Abpuderung der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung gewünscht ist, die verfahrensbedingt einen bestimmten Anteil Feinkorn in die Wasch- und Reinigungsmittel einbringt. Auch kann bei Herstellung und Weiterverarbeitung selbst nach dem Absieben unerwünschter Feinanteile durch Abrieb der Anteil an größeren Teilchen unter Bildung von Feinanteilen verringert werden. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber bevorzugt, einen möglichst hohen und deutlich über 70 Gew.-% liegenden Anteil grober Teilchen in der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung vorliegen zu haben. Bei bevorzugten portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen weisen mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-% der Teil-

chen der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung Teilchengrößen oberhalb 800 µm, vorzugsweise oberhalb 900 µm, besonders bevorzugt oberhalb 1000 µm und insbesondere oberhalb 1200 µm, auf.

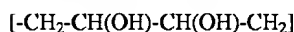
Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, daß vorhandene oder entstehende Feinanteile innerhalb des dicht versiegelten Beutels und damit innerhalb einer Portion des Wasch- und Reinigungsmittels verbleiben. Bei üblichen Verpackungen kommt es während des Transports zu Entmischungen, da die Feinanteile durch das Partikelhaufwerk der Grobanteile hindurchfallen.

Die erfindungsgemäßen portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen sind in Beuteln aus wasserlöslicher Folie verpackt. Solche Beutelmaterialeien bzw. Folien sind aus dem Stand der Technik bekannt und entstammen beispielsweise der Gruppe (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine und Mischungen hieraus.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs

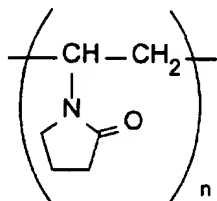


enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umeesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z. B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500–2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20 000–100 000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1–2 bzw. 11–13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

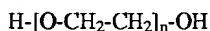
Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP, bezeichnet, lassen sich durch die allgemeine Formel



beschreiben.

PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750 000 g/mol und werden als weiße, hygroscopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200–5 000 000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis > 100 000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15 000 → 250 000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, deren Beutel aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α-glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50 000–150 000) und 70–80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300 000–2 000 000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300–1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit

etwa 1500–12 000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Beutel im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50 000 bis 500 000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Beutel aus wasserlöslicher Folie bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500 000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250 000 Dalton und insbesondere zwischen 10 000 und 100 000 Dalton. Die wasserlösliche Folie, die den Beutel bildet, weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 150  $\mu$ m, vorzugsweise von 2 bis 100  $\mu$ m, besonders bevorzugt von 5 bis 75  $\mu$ m und insbesondere von 10 bis 50  $\mu$ m, auf.

Die in den Beuteln aus wasserlöslicher Folie in Form einer Einzeldosis verpackte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung wird in der geforderten Teilchengröße bevorzugt durch Granulierung hergestellt. Der Begriff "Granulierung" kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedwedes formgebende Verfahren, das zu Partikeln vorbestimmbarer Größe führt. Neben den herkömmlichen Granulier- und Agglomerationsverfahren, die in den unterschiedlichsten Mischgranulatoren und Mischagglomeratoren durchgeführt werden können, sind beispielsweise auch Preßagglomerationsverfahren einsetzbar.

Die Granulierung kann in einer Vielzahl von in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie üblicherweise eingesetzten Apparaten durchgeführt werden. So ist es beispielsweise möglich, die in der Pharmazie gängigen Verrunder zu verwenden. In solchen Drehtellerapparaturen beträgt die Verweilzeit der Granulate üblicherweise weniger als 5 Minuten. Auch herkömmliche Mischer und Mischgranulatoren sind zur Granulierung geeignet. Als Mischer können dabei sowohl Hochintensivmischer ("high-shear mixer") als auch normale Mischer mit geringeren Umlaufgeschwindigkeiten sowie insbesondere Kombinationen von beiden verwendet werden. Geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi® Flexomix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Die Verweilzeiten der Granulate in der Mischerkombination liegen im Bereich von weniger als 60 Sekunden im schnellaufenden Mischer und weniger als 7 Minuten im langsamlaufenden Mischer, wobei die Verweilzeit auch von der Umlaufgeschwindigkeit des Mixers abhängt. Hierbei verkürzen sich die Verweilzeiten entsprechend, je schneller der Mischer läuft.

Bei dem Verfahren der Preßagglomeration wird die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung im plastischen Erstarrungsbereich der Umhüllung unter Druck und unter Einwirkung von Scherkräften verdichtet und dabei homogenisiert und anschließend formgebend aus den Apparaten ausgetragen. Die technisch bedeutsamsten Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung, die Pelletierung und das Tablettieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt zur Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen eingesetzte Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung und die Pelletierung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 10 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von der eingesetzten Maschine aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,8 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 1,0 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 0,7 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse, im Bextruder, oder im Plastagglomerator (Firma Pallmann) durchgeführt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Herstellverfahren für die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung mittels einer Walzenkompaktierung durchgeführt. Hierbei wird die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung im plastischen Erstarrungsbereich der Umhüllung gezielt zwischen

zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorge-  
misch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwen-  
dung von Glatwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter  
Walzen entsprechend strukturierte Schülpen oder einzelne Pellets erzeugt werden können, in denen beispielsweise be-  
stimmte Formen der späteren Granulate bzw. Formkörper vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfol-  
gend durch eine Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Gra-  
nulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren weiter vergütet,  
insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Herstellung der einzupackenden  
Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung mittels einer Pelletierung durchgeführt. Hierbei wird die Wasch- und  
Reinigungsmittelzusammensetzung im plastischen Erstarrungsbereich der Umhüllung auf eine perforierte Fläche aufge-  
bracht und mittels eines druckgebenden Körpers durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pellt-  
pressen wird die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotie-  
renden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrich-  
tung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perfor-  
rierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe  
Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen  
können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n)  
gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigne-  
ter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 38 16 842 (Schlüter GmbH) beschrieben. Die  
in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize  
und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zuge-  
führte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig  
antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs reali-  
sierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um  
eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen.

Ein weiteres Preßagglomerationsverfahren, das zur Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung  
eingesetzt werden kann, ist die Tablettierung. Bei diesem Verfahren wird die Wasch- und Reinigungsmittelzusammen-  
setzung in einer Matrize formgebend verpreßt, wobei über die Gestaltung der Ober- bzw. Unterstempel der Tabletten-  
presse umhüllte Feststoffpartikel in den verschiedensten Formen herstellbar sind.

Bevorzugte portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen werden durch ein Granulations- oder Preß-  
agglomerationsverfahren, insbesondere durch Extrusion, hergestellt.

Die erfindungsgemäßen portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten einen oder mehrere  
Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schaum-  
inhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie Binde- und Desintegrationshilfsmittel. Diese Stoffklassen werden nachstehend  
beschrieben.

Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungsgemäßen portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusam-  
mensetzungen grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen  
Tenside enthalten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspek-  
trums deutlich bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom  
Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und  
Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innen-  
ständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure  
Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen  
beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen  
werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hy-  
drierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-,  
Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monogly-  
cerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.  
Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Koh-  
lenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure,  
Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-  
Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder  
der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin be-  
vorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis herge-  
stellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf  
der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-  
Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Pa-  
tentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem  
Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  
C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-  
Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur  
in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% anionische Tensid(e), jeweils bezogen auf die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, enthalten.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel  $RO(G)_z$ , in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),

$R^1$ 

R-CO-N-[Z]

(I)

in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),

 $R^1-O-R^2$ 

R-CO-N-[Z]

(II)

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

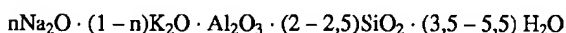
[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot H_2O$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $Na_2O : SiO_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu m$  (Volumenver-



teilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-% insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

5 Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

10 Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Builder können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schaumminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

15 Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthalimidoperoxysäure oder Diperdodecandisäure. Werden Reinigungs- oder Bleichmittelzusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonylamidoperoxycapronsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

30 Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

35 Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere 45 Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen 50 Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase 55 oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

60 Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem 65 Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten; insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Po-



lyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Neikenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

#### Beispiele

Aus einer 25  $\mu$ m starken Polyvinylalkoholfolie der Firma Aquafil Ltd., die aus verschiedenen Mowiol®-Typen (Warenzeichen der HOECHST AG) aufgebaut ist, wurden Portionsbeutel gefertigt, in die jeweils 40 g einer Waschmittelzusammensetzung eingefüllt wurden. Das Verschließen der Beutel erfolgte thermisch durch dauerbeheizte Siegelleisten. Für das Vergleichsbeispiel V wurde die Waschmittelzusammensetzung über ein Granulationsverfahren hergestellt, beim erfindungsgemäßen Beispiel E wurde die identisch zusammengesetzte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung durch Extrusion hergestellt und wies eine deutlich engere Teilchengrößenverteilung auf. Die Siebanalysen der beiden Zusammensetzungen zeigt die nachfolgende Tabelle:

Siebzahlen	E	V
> 1,6 mm	2,5	27,0
> 0,8 mm	93,2	26,0
> 0,4 mm	4,2	30,0
< 0,4 mm	0,1	17,0

Bei den erfindungsgemäßen portionierten Waschmittelzusammensetzungen E konnten dichte und optisch isotrope Nähte erhalten werden, in denen sich keine Produktreste befanden. Beim Vergleichsbeispiel V waren die Nähte teilweise undicht und optisch anisotrop.

#### Patentansprüche

1. Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung Teilchengrößen oberhalb 800  $\mu$ m aufweisen.

2. Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-% der Teilchen der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung Teilchengrößen oberhalb 800 µm, vorzugsweise oberhalb 900 µm, besonders bevorzugt oberhalb 1000 µm und insbesondere oberhalb 1200 µm, aufweisen.

3. Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Beutel aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine und Mischungen hieraus besteht.

4. Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Beutel aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

5. Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Beutel aus wasserlöslicher Folie aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500 000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250 000 Dalton und insbesondere zwischen 10 000 und 100 000 Dalton, besteht.

6. Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Folie, die den Beutel bildet, eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm aufweist.

7. Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung durch ein Granulations- oder Preßagglomerationsverfahren, insbesondere durch Extrusion, hergestellt wurde.

8. Portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie Binde- und Desintegrationshilfsmittel enthält.